

PRODUCTION OF MOLDED FORM MADE FROM CYCLIC OLEFIN RESIN

Patent number: JP7316365
Publication date: 1995-12-05
Inventor: YAMAMOTO YOZO
Applicant: MITSUI PETROCHEMICAL IND
Classification:
- international: B29C65/04; C08L23/18; B29C65/04; C08L23/00;
(IPC1-7): C08L23/18; B29C65/04
- european:
Application number: JP19940110772 19940525
Priority number(s): JP19940110772 19940525

Report a data error here

Abstract of JP7316365

PURPOSE: To obtain the molded form excellent in adhesion, causing no deterioration of its characteristics, useful for, e.g. automotive parts, by bringing a magnetic or conductive material into contact with the part to be jointed of a molded form of specific polymer(s) followed by application of alternating magnetic field to melt said part to effect fused jointing. **CONSTITUTION:** A magnetic or conductive material is brought into contact with the part to be jointed of a molded form consisting of (A) a (hydrogenated or modified) ring-opened (co)polymer of a compound of formula I ($R_{61}-R_{78}$, R_{a1} and R_{b1} each is H, a halogen, etc.; (u) and (w) each is 0 or 1; (v) ≥ 0) or formula II ($R_{81}-R_{99}$ each is H or a halogen, etc.; (x) ≥ 0 ; (d) ≥ 0 ; (y) and (z) each is 0-2), (B) a (modified) random copolymer of the compound of formula I or II and an alpha-olefin, or (C) a blend of the component A and/or component B and another resin, followed by application of alternating magnetic field to develop heat and melt said part to effect mutual jointing of said part, thus obtaining the objective molded form.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide**BEST AVAILABLE COPY**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-316365

(43)公開日 平成7年(1995)12月5日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/18	L C Z			
B 2 9 C 65/04		7639-4F		

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 35 頁)

(21)出願番号 特願平6-110772

(22)出願日 平成6年(1994)5月25日

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 山本 陽造

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 大島 正孝

(54)【発明の名称】 環状オレフィン系樹脂からなる成形体の製造方法

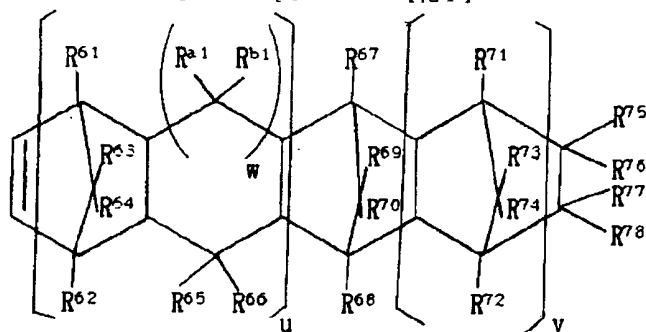
(57)【要約】

【構成】 特定の環状オレフィン系重合体からなる成形体あるいは成形体部品同志あるいはそれらと金属とを電磁誘導加熱により接合する。

【効果】 長期に亘り安定した接合を維持できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) (i) 下記式 [I] または [I] * [化1]

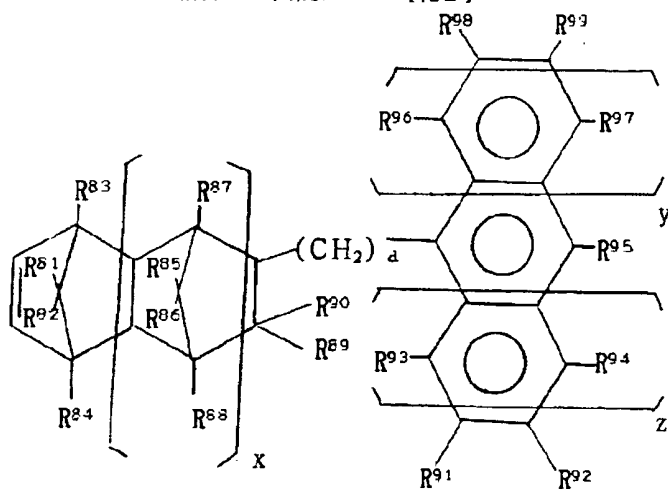


… [I]

(式 [I] 中、uは0または1であり、vは0または正の整数であり、wは0または1であり、R⁶¹~R⁷⁸ならびにR^{a1}およびR^{b1}は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子またはハロゲン原子で置換していてもよい炭化水素基であり、R⁷⁵~R⁷⁸は、互いに結合して単環※

※は多環を形成していてもよく、かつ該単環または多環が二重結合を有していてもよく、またR⁷⁵とR⁷⁶とで、またはR⁷⁷とR⁷⁸とでアルキリデン基を形成していてもよい)。

【化2】



… [II]

(式 [I I] 中、xおよびdは0または1以上の整数であり、yおよびzは0、1または2であり、R⁸¹~R⁹⁹はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換していてもよい脂肪族炭化水素基、ハロゲンで置換していてもよい脂環族炭化水素基、ハロゲンで置換していてもよい芳香族炭化水素基またはハロゲンで置換していてもよいアルコキシ基であり、R⁸⁹またはR⁹⁰が結合している炭素原子と、R⁹¹が結合している炭素原子またはR⁹²が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数1~3のアルキレン基を介して結合していてもよく、またy=z=0のとき、R⁹³とR⁹²またはR⁹³とR⁹¹とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい)、で表わされる、少なくとも1種の環状オレフィンの開環重合体もしくは共重合体またはそれ

らの水添物もしくは変性物、(i i) 炭素数2以上のα-オレフィンと上記式 [I] または [I I] で表わされる少なくとも1種の環状オレフィンとの環状オレフィン系ランダム共重合体またはその変性物、および(i i i) 上記(i)および(i i)の重合体の少なくとも1種と他の樹脂との配合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂からなる成形体または成形体部品の一組を準備し、(2) 一組の該成形体または成形体部品の接着予定部に磁性体または導電体を接触させ、次いで(3) 該磁性体または導電体に変性磁場をかけて該磁性体または導電体を発熱させそして該磁性体または導電体と接触している樹脂の少なくとも一部を溶解せしめて該接着予定部同志を接合せしめる、ことを特徴とする、環状オレフィン系樹脂からなる成形体の製造方法。

【請求項2】 (1) 上記成分 (i)、(ii) および (iii) よりなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂からなる成形体または成形体部品を準備し、(2) 該成形体または成形体部品の接着予定部に磁性体または導電体を接触させ、次いで(3) 該磁性体または導電体に交番磁場をかけて該磁性体または導電体を発熱させ、そして該磁性体または導電体と接触している樹脂の少なくとも1部を溶解せしめて該接着予定部と該磁性体または導電体とを接合せしめる、ことを特徴とする、環状オレフィン系樹脂からなる成形体の製造方法。

【請求項3】 (1) 上記成分 (i)、(ii) および (iii) よりなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂からなる成形体または成形体部品の一組を準備し、(2) 磁性体または導電体に交番磁場をかけて該磁性体または導電体を発熱させ、そして(3) 一組の該成形体または成形体部品の接着予定部に、発熱した上記磁性体または導電体を接触させ、そして該磁性体または導電体と接触している樹脂の少なくとも1部を溶解せしめて該接合予定部同志を接合せしめる、ことを特徴とする環状オレフィン系樹脂からなる成形体の製造方法。

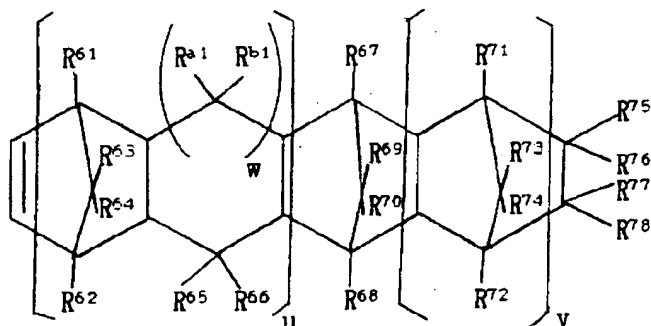
【発明の詳細な説明】

【0001】

10

20

*



... [I]

【0006】(式 [I] 中、u は0または1であり、v は0または正の整数であり、w は0または1であり、R⁶¹~R⁷⁸ならびにR^{a1}およびR^{b1}は、それぞれ独立に、水遊源し、ハロゲン原子またはハロゲン原子で置換していてもよい炭化水素基であり、R⁷⁵~R⁷⁸は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつ該単

40

*【産業上の利用分野】本発明は、環状オレフィン系樹脂からなる成形体を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】環状オレフィン系樹脂は、透明性、耐熱性、耐薬品性、電気的特性、機械的強度、成形性などの特性に優れ、しかもこの樹脂から製造された成形体は優れた寸法安定性をも有している。このような環状オレフィン系樹脂の成形体部品を相互に、または成形体あるいは成形体部品と、他の材料、特に他の樹脂あるいは金属などを接着できれば環状オレフィン系樹脂の応用分野は拡大する。

【0003】

【発明が解決すべき課題】本発明の目的は、環状オレフィン系樹脂が本質的に有する優れた特性を損なうことなく、環状オレフィン系樹脂同志または金属とを接合する新たな方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、

(1) (i) 下記式 [I] または [II]

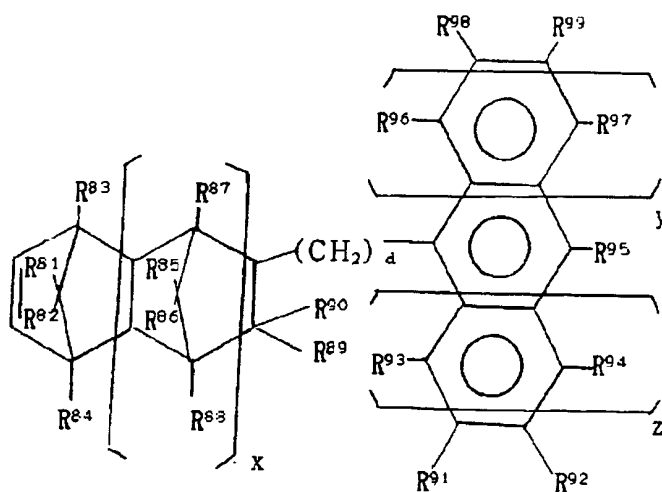
【0005】

【化3】

環または多環が二重結合を有していてもよく、R⁷⁵とR⁷⁶とで、またはR⁷⁷とR⁷⁸とでアルキリデン基を形成していてもよい。

【0007】

【化4】



... [II]

【0008】(式[II]中、xおよびdは0または1以上の整数であり、yおよびzは0、1または2であり、 $R^{81} \sim R^{89}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換しているもよい脂肪族炭化水素基、ハロゲンで置換しているもよい脂環族炭化水素基、ハロゲンで置換していてもよい芳香族炭化水素基またはアルコキシ基であり、 R^{89} または R^{90} が結合している炭素原子と、 R^{91} が結合している炭素原子または R^{92} が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数1～3のアルキレン基を介して結合していてもよく、また $y = z = 0$ のとき、 $R^{95} \sim R^{92}$ または R^{95} と R^{92} とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい)、で表わされる、少なくとも1種の環状オレフィンの開環重合体もしくは共重合体またはそれらの水添物もしくは変性物、(ii)炭素数2以上の α -オレフィンと上記式[II]または[III]で表わされる少なくとも1種の環状オレフィンとの環状オレフィン系ランダム共重合体またはその変性物、および(iii)上記(i)および(ii)の重合体の少なくとも1種と他の樹脂との配合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂からなる成形体または成形体部品の一組を準備し、

【0009】(2)一組の該成形体または成形体部品の接着予定部に磁性体または導電体を接触させ、次いで(3)該磁性体または導電体に交番磁場をかけて該磁性体または導電体を発熱させそして該磁性体または導電体と接触している樹脂の少なくとも一部を溶解せしめて該接着予定部同志を接合せしめる、ことを特徴とする環状オレフィン系樹脂からなる成形体の製造方法(本発明の第1の方法という)によって達成される。

【0010】また、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、(1)上記成分(i)、(ii)および(iii)よりなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂からなる成形体または成形体部品の準備

し、(2)該成形体または成形体部品の接着予定部に磁性体または導電体を接触させ、次いで(3)該磁性体または導電体に交番磁場をかけて該磁性体または導電体を発熱させ、そして該磁性体または導電体と接触している樹脂の少なくとも1部を溶解せしめて該接着予定部と該磁性体または導電体とを接合せしめる、ことを特徴とする、環状オレフィン系樹脂からなる成形体の製造方法(以下本発明の第2の方法という)によって達成される。

【0011】さらに、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第3に、(1)上記成分(i)、(ii)および(iii)よりなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂からなる成形体または成形体部品の一組を準備し、(2)磁性体または導電体に交番磁場をかけて該磁性体または導電体を発熱させ、そして(3)一組の該成形体または成形体部品の接着予定部に、発熱して上記磁性体または導電体を接触させ、そして該磁性体または導電体と接触している樹脂の少なくとも1部を溶解せしめて該接合予定部同志を接合せしめる、ことを特徴とする環状オレフィン系樹脂からなる成形体の製造方法(以下本発明の第3の方法という)によって達成される。

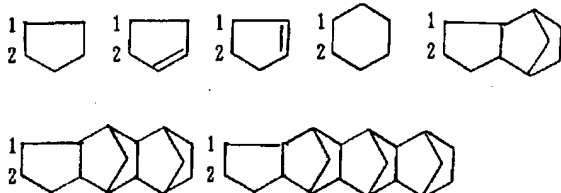
【0012】以下において、先ず本発明において用いられる樹脂を構成する成分(i)、(ii)および(iii)について説明する。式[II]中、uは0または1であり、vは0または正の整数であり、wは0または1である。なおwが1の場合には、wを用いて表わされる環は6員環となり、wが0の場合には、この環は5員環となる。

【0013】 $R^{81} \sim R^{89}$ ならびに R^{91} および R^{92} は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子またはハロゲンで置換していてもよい炭化水素基である。ここで、ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ

素原子である。

【0014】またハロゲン原子で置換していてもよい炭化水素基としては、通常、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数1~20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数3~15のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基およびこれらのハロゲン置換体が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基などが挙げられる。これらアルキル基はハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0015】シクロアルキル基としては、シクロヘキシ



【0017】なお上記例示において、1または2の番号を付した炭素原子は、式【1】においてそれぞれR⁷⁵ (R⁷⁶) またはR⁷⁷ (R⁷⁸) が結合している炭素原子を表わす。また、R⁷⁵とR⁷⁶とで、またはR⁷⁷とR⁷⁸とでアルキリデン基を形成していてもよい。このようなアルキリデン基は、通常は炭素原子数2~20のアルキリデン基であり、このようなアルキリデン基の具体的な例としては、エチリデン基、プロピリデン基およびイソプロピリデン基が挙げられる。

【0018】式【11】中、xおよびdは0または正の整数であり、yおよびzは0、1または2である。また、R⁹¹~R⁹³は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基である。

【0019】ハロゲン原子としては、上記式【1】中のハロゲン原子と同じものを例示できる。またハロゲンで置換されていてもよい脂肪族炭化水素基としては、通常炭素原子数1~20のアルキル基または炭素原子数3~15のシクロアルキル基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基などが挙げられる。これらアルキル基はハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0020】シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられる。芳香族炭化水素基としては、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基、フェニルエチル基などが挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが挙げられる。

【0021】これらの炭化水素基及びアルコキシ基は、

*ル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としてはフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。さらに上記式【1】において、R⁷⁵とR⁷⁶とが、R⁷⁷とR⁷⁸とが、R⁷⁵とR⁷⁷とが、R⁷⁶とR⁷⁸とが、R⁷⁵とR⁷⁸とが、あるいはR⁷⁶とR⁷⁷とがそれぞれ結合して(互いに共同して)、単環または多環の基を形成していてもよく、しかもこのようにして形成された単環または多環が二重結合を有していてもよい。ここで形成される単環または多環としては、具体的に以下のようなものが挙げられる。

【0016】

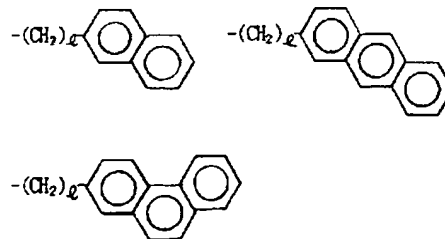
【化5】

ハロゲン原子で置換されていてもよい。ここで、R⁹⁹およびR⁹⁹が結合している炭素原子と、R⁹⁹が結合している炭素原子またはR⁹¹が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数1~3のアルキレン基を介して結合していてもよい。すなわち、上記二個の炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、R⁹⁹とR⁹⁹とが、または、R⁹⁹とR⁹¹とが互いに共同して、メチレン基(-CH₂-)、エチレン基(-CH₂CH₂-)またはプロピレン基(-CH₂CH₂CH₂-)の内のいずれかのアルキレン基を形成している。

【0022】さらに、y=z=0のとき、R⁹⁵とR⁹²またはR⁹⁵とR⁹⁹とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。具体的には、y=z=0のとき、R⁹⁵とR⁹²とにより形成される以下のような芳香族環が挙げられる。

【0023】

【化6】



【0024】ここで、1は式【11】におけるdと同じである。

【0025】上記のような式【1】または【11】で表わされる環状オレフィンとしては、具体的には、ビシクロ-2-ヘプテン誘導体(ビシクロヘプト-2-エン誘導体)、トリシクロ-3-デセン誘導体、トリシクロ-3-ウンデセン誘導体、テトラシクロ-3-ドデセン誘

導体、ペンタシクロ-4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ-3-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロ-4-ヘキサデセン誘導体、ペンタシクロ-3-ヘキサデセン誘導体、ヘキサシクロ-4-ヘプタデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-4-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、オクタシクロ-5-ドコセン誘導体、ノナシクロ-5-ペンタコセン誘導体、ノナシクロ-6-ヘキサコセン誘導体、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン誘導体などが挙げられる。

【0026】以下に、上記のような式〔I〕または〔I'〕で表わされる環状オレフィンの具体的な例を示す。

【0027】

【化7】

20

30

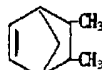
ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



6-メチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



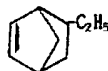
5,6-ジメチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



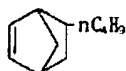
1-メチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



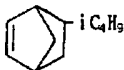
6-エチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



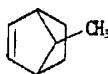
6-n-ブチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



6-イソブチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



7-メチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン

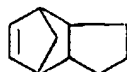
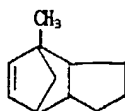
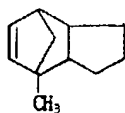
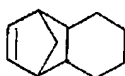
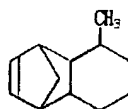


などのビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン誘導体；

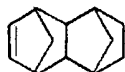
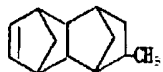
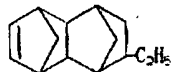
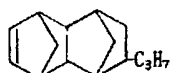
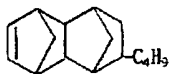
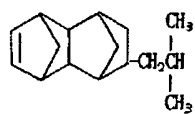
【0028】

【化8】

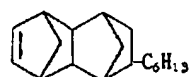
11

トリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] -3-デセン2-メチルトリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] -3-デセン5-メチルトリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] -3-デセンなどのトリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] -3-デセン誘導体;トリシクロ [4.4.0.1^{2,5}] -3-ウンデセン10-メチルトリシクロ [4.4.0.1^{2,5}] -3-ウンデセンなどのトリシクロ [4.4.0.1^{2,5}] -3-ウンデセン誘導体;

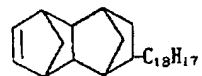
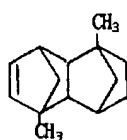
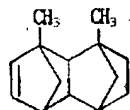
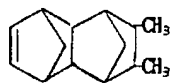
12

テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-メチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-エチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-プロピルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-ブチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-イソブチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン

15

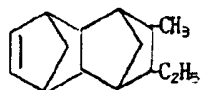
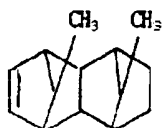
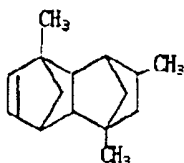
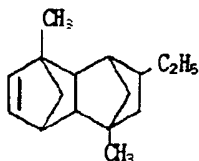
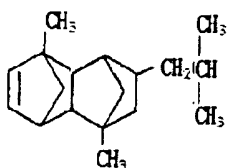
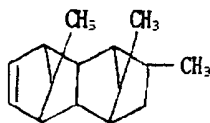
8-ヘキシルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン

16

8-シクロヘキシルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-ステアリルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン5,10-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン2,10-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8,9-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン

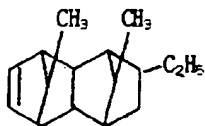
17

18

8-エチル-9-メチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン11,12-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン2,7,9-トリメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン2,7-ジメチル-9-エチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン9-イソブチル-2,7-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン9,11,12-トリメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン

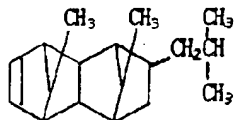
19

9-エチル-11,12-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-
ドデセン

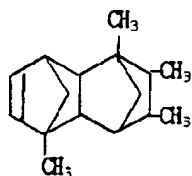


20

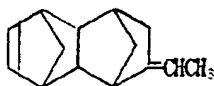
9-イソブチル-11,12-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-
ドデセン



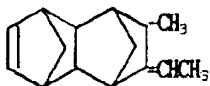
5,8,9,10-テトラメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデ
セン



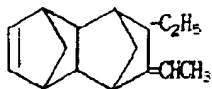
8-エチリデンテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



8-エチリデン-9-メチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデ
セン

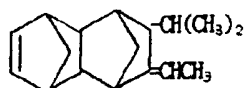


8-エチリデン-9-エチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデ
セン



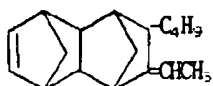
21

8-エチリデン-9-イソプロピルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-
ドデセン

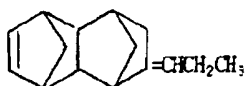


22

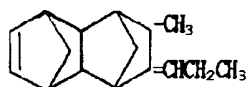
8-エチリデン-9-ブチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセ
ン



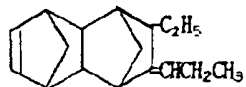
8-n-プロピリデンテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



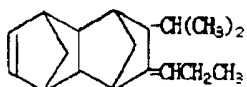
8-n-プロピリデン-9-メチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-
ドデセン



8-n-プロピリデン-9-エチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-
ドデセン



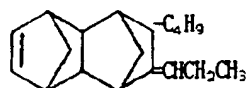
8-n-プロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



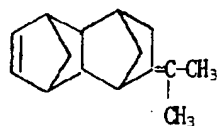
23

24

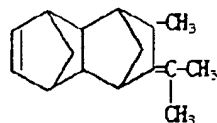
8-n-プロピリデン-9-ブチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-
ドデセン



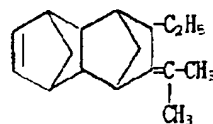
8-イソプロピリデンテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



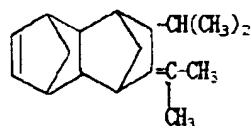
8-イソプロピリデン-9-メチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-
ドデセン



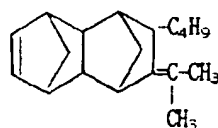
8-イソプロピリデン-9-エチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-
ドデセン



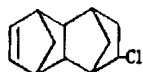
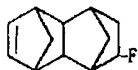
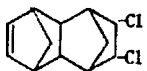
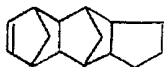
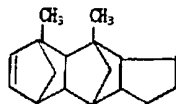
8-イソプロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -
3-ドデセン



8-イソプロピリデン-9-ブチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-
ドデセン



25

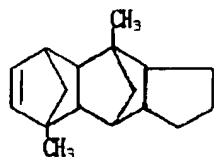
8-クロロテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-ブロモテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-フルオロテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8,9-ジクロロテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセンなどのテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン誘導体；ペンタシクロ [6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}] -4-ペンタデセン1,3-ジメチルペンタシクロ [6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}] -4-ペンタデセン

【0036】

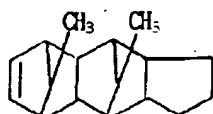
【化16】

27

1,6-ジメチルペンタシクロ [6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}] -4-ペンタデセン

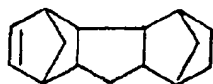


14,15-ジメチルペンタシクロ [6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}] -4-ペンタデセン

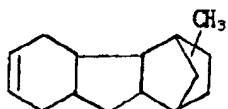


などのペンタシクロ [6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}] -4-ペンタデセン誘導体;

ペンタシクロ [7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}] -3-ペンタデセン

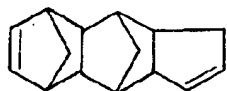


メチル置換ペンタシクロ [7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}] -3-ペンタデセン



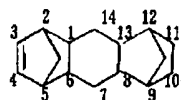
などのペンタシクロ [7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}] -3-ペンタデセン誘導体;

ペンタシクロ [6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}] -4,10-ペンタデカジエン

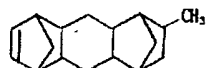


などのペンタシクロペンタデカジエン化合物;

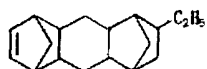
ペンタシクロ [8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}] -3-ヘキサデセン



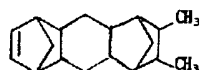
11-メチルペンタシクロ [8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}] -3-ヘキサデセン



11-エチルペンタシクロ [8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}] -3-ヘキサデセン

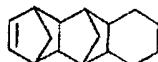


10,11-ジメチルペンタシクロ [8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}] -3-ヘキサデセン

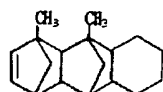


などのペンタシクロ [8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}] -3-ヘキサデセン誘導体;

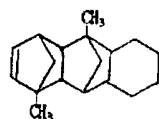
ペンタシクロ [6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘキサデセン



1,3-ジメチルペンタシクロ [6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘキサデセン



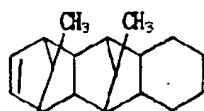
1,6-ジメチルペンタシクロ [6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘキサデセン



31

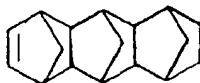
32

15,16-ジメチルペンタシクロ [6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘキサ
デセン

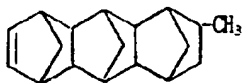


などのペンタシクロ [6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘキサデセン誘導体:

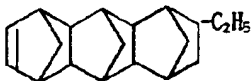
ヘキサシクロ [6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘプタデセン



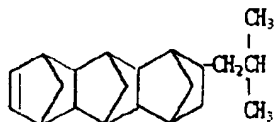
12-メチルヘキサシクロ [6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘプタ
デセン



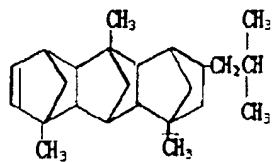
12-エチルヘキサシクロ [6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘプタ
デセン



12-イソブチルヘキサシクロ [6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-
ヘプタデセン



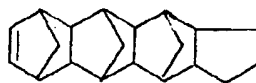
1,6,10-トリメチル-12-イソブチルヘキサシクロ [6.6.1.1^{3,6}.
1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘプタデセン



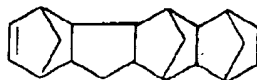
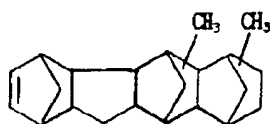
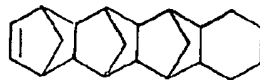
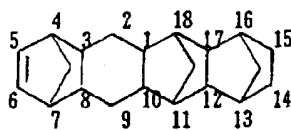
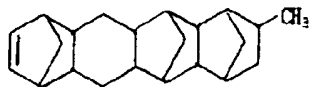
などのヘキサシクロ [6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘプタデセン誘導
体:

33

34

ヘプタシクロ [8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,3}.0^{12,16}] -5-エイコセン

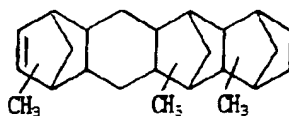
などのヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体；

ヘプタシクロ [8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}] -4-エイコセンジメチル置換ヘプタシクロ [8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}] -4-エイコセンなどのヘプタシクロ [8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}] -4-エイコセン誘導体；ヘプタシクロ [8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-ヘンエイコセンヘプタシクロ [8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-ヘンエイコセン15-メチル-ヘプタシクロ [8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-ヘンエイコセン

35

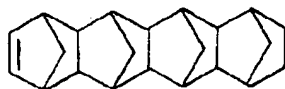
36

トリメチル置換ヘプタシクロ [8.8.0.1^{4,7,11,13,15,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]
-5-ヘンエイコセン

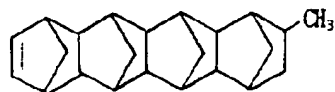


などのヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体;

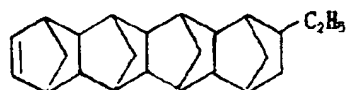
オクタシクロ [8.8.0.1^{2,9,14,7,11,13,15,16}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-ド
コセン



15-メチルオクタシクロ [8.8.0.1^{2,9,14,7,11,13,15,16}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-ド
コセン



15-エチルオクタシクロ [8.8.0.1^{2,9,14,7,11,13,15,16}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-ド
コセン



などのオクタシクロ [8.8.0.1^{2,9,14,7,11,13,15,16}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-
ドコセン誘導体;

【0041】

【化21】

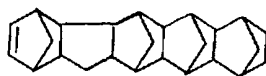
(20)

特開平7-316365

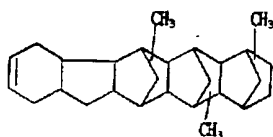
37

38

ノナシクロ [10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{12,21}.0^{14,19}]
-5-ペンタコセン

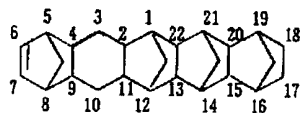


トリメチル置換ノナシクロ [10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{2,10}.0^{3,8}.
0^{12,21}.0^{14,19}]-5-ペンタコセン



などのノナシクロ [10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{12,21}.
0^{14,19}]-5-ペンタコセン誘導体;

ノナシクロ [10.10.1.1^{5,8}.1^{14,21}.1^{16,19}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,22}.
0^{15,20}]-6-ヘキサコセン



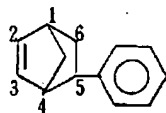
などのノナシクロ [10.10.1.1^{5,8}.1^{14,21}.1^{16,19}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,22}.
0^{15,20}]-6-ヘキサコセン誘導体;

【0042】

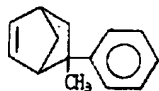
【化22】

そしてさらには、

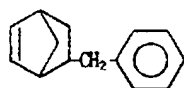
5-フェニル-ビスクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



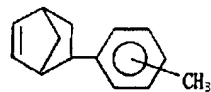
5-メチル-5-フェニル-ビスクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



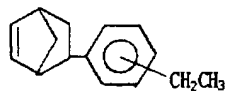
5-ベンジル-ビスクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



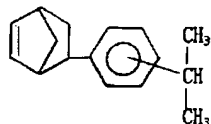
5-トリル-ビスクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



5-(エチルフェニル)-ビスクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン

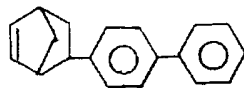


5-(イソプロピルフェニル)-ビスクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



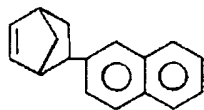
41

5-(ビフェニル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

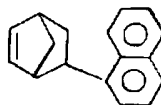


42

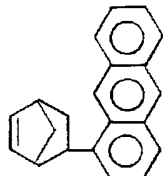
5-(β-ナフチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-(α-ナフチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



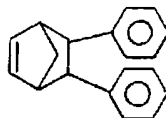
5-(アントラセニル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



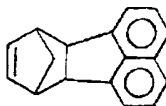
【0044】

* * 【化24】

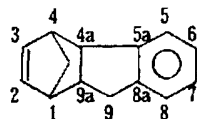
5,6-ジフェニル-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



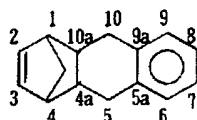
シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物



1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン



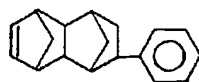
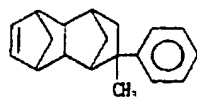
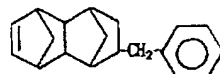
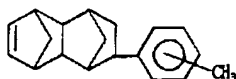
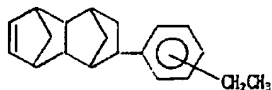
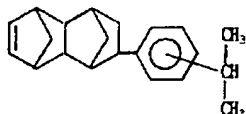
1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン



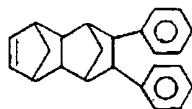
【0045】

【化25】

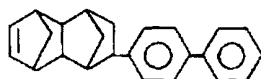
43

8-フェニル-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-メチル-8-フェニル-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-ベンジル-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-トリル-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-(エチルフェニル)-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-(イソプロピルフェニル)-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン

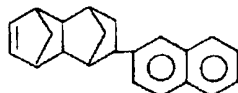
8,9-ジフェニル-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



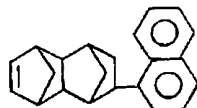
8-(ビフェニル)-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



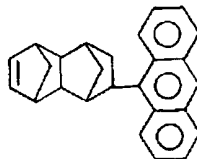
8-(β-ナフチル)-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



8-(α-ナフチル)-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン

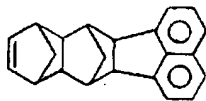


8-(アントラセニル)-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン

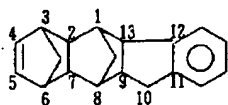


47

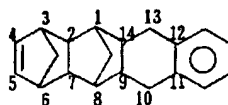
(シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物) にシクロペンタジエンをさらに付加した化合物



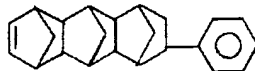
1,1,12-ベンゾペンタシクロ [6.5.1.1.3.0.0^{2.7.0^{9.13}}] -4-ペンタデセン



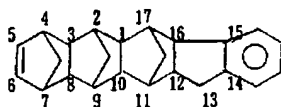
1,1,12-ベンゾペンタシクロ [6.6.1.1.3.0.0^{2.7.0^{9.14}}] -4-ヘキサデセン



1,1-フェニルヘキサシクロ [6.6.1.1.3.0.1^{10.13.0^{2.7.0^{9.14}}}] -4-ヘプタデセン



1,4,15-ベンゾヘプタシクロ [8.7.0.1^{2.9.1^{4.7.1^{11.17.0^{3.8.0^{12.16}}}}] -5-エイコセン}



【0048】上記のような一般式 [I] または [II] で表わされる環状オレフィン、シクロペンタジエンと 30 対応する構造を有するオレフィン類とをディールス・アルダー反応させることによって製造することができる。

【0049】本発明において用いられる樹脂を構成する成分 (i) は、上記環状オレフィンの開環重合体もしくは共重合体またはそれらの水添物もしくは変性物である。

【0050】このような環状オレフィンの開環重合体は、上記式 [I] または [II] で表わされる環状オレフィンを単独で、あるいは組み合わせて開環重合することにより調製することができる。すなわち、上記式 40 [I] または [II] で表わされる少なくとも1種の環状オレフィンを、開環重合触媒の存在下に開環重合させることにより開環重合体が調製される。

【0051】ここで使用される開環重合触媒としては、例えば、ルテニウム、ロジウム、オスミウム、インジウム、白金、モリブデンおよびタングステンなどの金属のハロゲン化物、これらの金属の硝酸塩およびこれらの金属のアセチルアセトン化合物と、アルコール類あるいはスズ化合物などの還元剤とからなる触媒、ならびにチタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステンおよびモ 50

リブデンなどの金属のハロゲン化合物、これらの金属のアセチルアセトン化合物と、金属アルミニウム化合物とからなる触媒を挙げることができる。

【0052】なお、上記開環重合体を調製するに際しては、上記式 [I] または [II] で表わされる少なくとも1種の環状オレフィン以外の、他の環状オレフィンをを用いてもよく、このような他の環状オレフィンとしては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロノネン、メチルシクロペンテン、メチルシクロヘプテン、メチルシクロオクテン、メチルシクロノネン、メチルシクロデセン、エチルシクロペンテン、エチルシクロヘプテン、エチルシクロオクテン、エチルシクロノネン、ジメチルシクロヘプテン、ジメチルシクロオクテン、ジメチルシクロノネン、ジメチルシクロデセン、シクロオクタジエン、シクロデカジエンのような炭素数4以上の単環式オレフィンならびに、2,3,3a,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどが挙げられる。これらは20モル%以下の割合で好ましく用いられる。

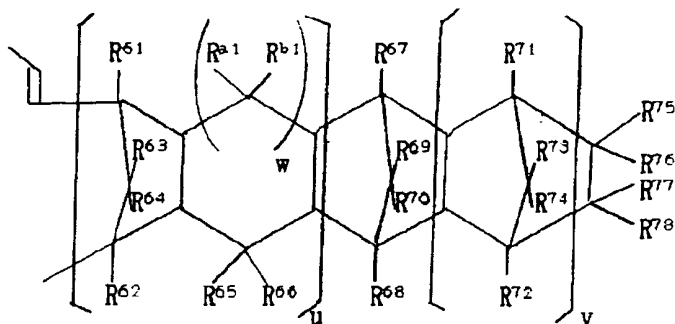
【0053】また、分子量調節剤として、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセンなどのアルケンを共

重合成分として使用することができる。このような開環重合体中において、上記式〔Ⅰ〕で表わされる環状オレフィンの少なくとも一部は、下記式〔Ⅰ-a〕で表わされる構造を有していると考えられ、上記式〔ⅠⅠ〕で表わされる環状オレフィンの少なくとも一部は、下記式 *

*〔ⅠⅠ-a〕で表わされる構造を有していると考えられる。

〔0054〕

〔化28〕

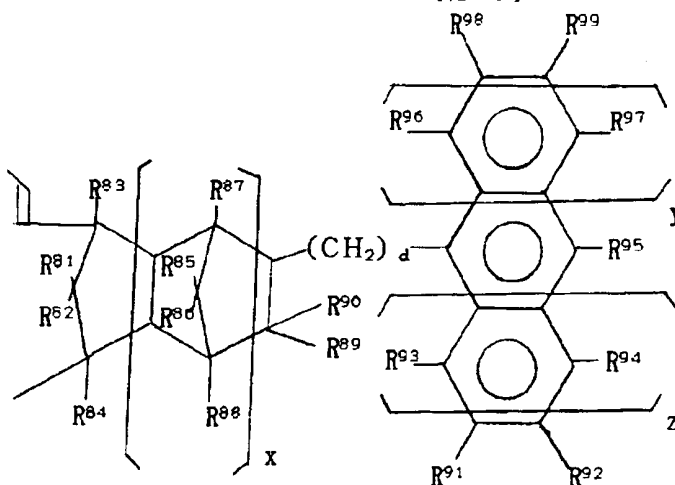


…〔Ⅰ〕-a

〔0055〕(式〔Ⅰ-a〕中、u、v、w、R⁶¹~R⁷⁸ならびにR^{a1}、R^{b1}は式〔Ⅰ〕と同じ意味である) *

※〔0056〕

〔化29〕



…〔Ⅱ〕-a

〔0057〕(式〔ⅠⅠ-a〕中、x、y、z、d、R⁸¹~R⁹⁹は式〔ⅠⅠ〕と同じ意味である)

上記環状オレフィンの開環重合体の水添物は、いずれも上記式〔Ⅰ〕または〔ⅠⅠ〕で表わされる少なくとも1種の環状オレフィンの開環重合体の水添物である。

〔0058〕このような環状オレフィンの開環重合体の水添物は、上記のように調製された環状オレフィンの開環重合体を水素添加することにより得ることができる。開環重合体の水素添加には、水素添加触媒の存在下に行われる通常の水素添加法を採用することができる。

〔0059〕ここで使用される水素添加触媒としては、オレフィン系化合物の水素添加の際に一般的に使用されている不均一触媒、あるいは均一触媒などの水素添加触媒を使用することができる。不均一触媒の具体的な例としては、ニッケル、パラジウムおよび白金などの金属、

ならびにこれらの金属を、例えば、カーボン、シリカ、珪藻土、アルミナおよび酸化チタンなどの担体に担持させた固体触媒(例: ニッケル/シリカ、ニッケル/珪藻土、パラジウム/カーボン、パラジウム/シリカ、パラジウム/珪藻土、パラジウム/アルミナなど)を挙げることができる。また、均一触媒の例としては、周期律表第ⅤⅠⅠ族の金属を基体とする触媒であり、このような触媒の例としては、ナフテン酸コバルト、トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト/n-ブチルリチウム、ニッケルアセチルアセトネート/トリエチルアルミニウムなどのニッケル化合物あるいはコバルト化合物と周期律表第Ⅰ~ⅠⅠ族金属とから形成される有機金属化合物を挙げることができ、さらにRh化合物をも使用することができる。

50 〔0060〕上記のような水素添加触媒を用いた水素添

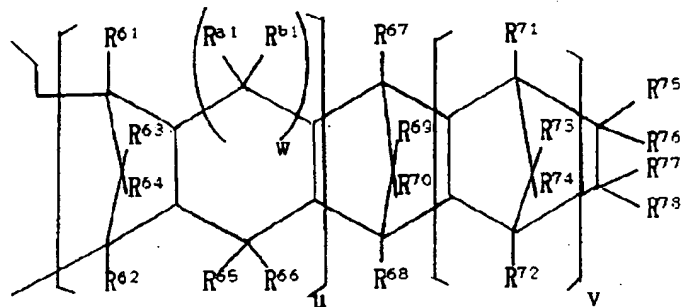
加反応は、触媒の種類に応じて、不均一および均一系のいずれの系で行なうこともできる。そして、このような系における反応条件は、通常1～150気圧の水素雰囲気下、通常は0～180℃、好ましくは20～100℃の温度に設定される。このような条件下における水素添加率は、水素圧、反応温度、反応時間、触媒濃度などの条件を適宜設定することにより調整することができるが、重合体の主鎖中に存在する二重結合の内、通常は、50%以上、好ましくは80%以上、さらに好ましくは*

*90%以上を水素添加する。

【0061】このような水素化環状重合体中において、上記式【I】で表わされる環状オレフィンの少なくとも一部は、下記式【I】-bで表わされる構造を有していると考えられ、上記式【II】で表わされる環状オレフィンの少なくとも一部は、下記式【II】-bで表わされる構造を有していると考えられる。

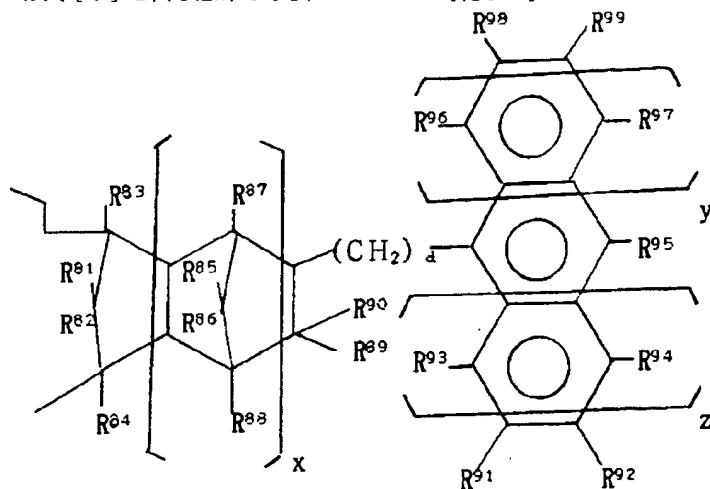
【0062】

【化30】



... 【I】-b

【0063】(式【I-b】、u、v、w、R⁶¹～R⁷⁸ ※【0064】
ならびにR⁶¹、R⁶¹は式【I】と同じ意味である) ※【化31】



... 【II】-b

【0065】(式【II-b】中、x、y、z、d、R⁸¹～R⁹⁹は式【II】と同じ意味である)

【0066】また、環状オレフィンの開環重合体、共重合体あるいはそれらの水添物の変性物は、次に記述する成分(i i)における変性物と同様にして製造することができる。

【0067】環状オレフィンの開環重合体、環状オレフィンの開環共重合体、その水添物およびその変性物の135℃デリカン中での極限粘度[η]は、0.01～20dl/g、好ましくは0.05～10dl/gさらに好ましくは0.08～8dl/gの範囲であることが望

ましい。

【0068】サーマル・メカニカル・アナライザーを用いて、荷重49g、石英針(直径1mm)を使用して、5℃/分間の昇温速度で石英針が0.1mm樹脂中に侵入する際の温度で示される軟化温度(TMA)は通常0℃以上、好ましくは30～230℃の範囲にある。

【0069】DSCにより測定したガラス転移温度(Tg)は、-20℃以上であり、好ましくは10～220℃の範囲であることが望ましい。

【0070】本発明において用いられる樹脂を構成する成分(i i)は、炭素数2以上のα-オレフィンと上記

式〔Ⅰ〕または〔Ⅰ′〕で表わされる少なくとも1種の環状オレフィンとの環状オレフィン系ランダム共重合体もしくはその変性物である。

【0071】上記環状オレフィン系ランダム共重合体は、上記のような、(i)炭素数2以上の α -オレフィンの少なくとも1種と、(ii)上記式〔Ⅰ〕または〔Ⅰ′〕で表わされる、少なくとも1種の環状オレフィンとを、後述するような、可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物(A)とから形成される触媒(イ)、または周期律表第ⅣB族、またはランタニドから選ばれる遷移金属のメタロセン化合物および有機アルミニウムオキシ化合物、さらに必要に応じて有機アルミニウム化合物(B)とから形成される触媒(ロ)の存在下に共重合させることにより製造することができる。

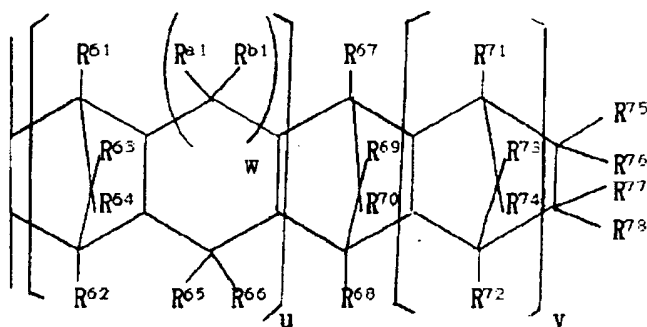
【0072】環状オレフィン系ランダム共重合体を共重合する際に用いられる(i)炭素数2以上の α -オレフ*

*インとしては、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2~20の α -オレフィンが挙げられる。これらを2種以上組み合わせて用いてもよい。また、これらのうち、特にエチレンが好ましく用いられる。

【0073】前記式〔Ⅰ〕または〔Ⅰ′〕で表わされる環状オレフィンから導かれる構成単位は、環状オレフィン系ランダム共重合体において、下記式〔Ⅰ′〕または〔Ⅰ′′〕で表わされる構造の繰り返し単位を形成していると考えられる。

【0074】

【化32】



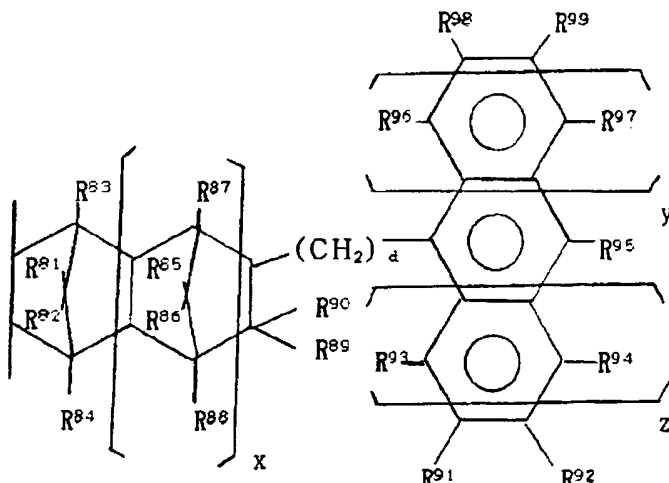
...〔Ⅰ′〕

【0075】(式〔Ⅰ′〕中、u、v、wおよびR⁶¹~R⁷⁸ならびにR^{a1}、R^{b1}は前記式〔Ⅰ〕における定義と同様である。)

※【0076】

【化33】

※30



...〔Ⅱ′〕

【0077】(式〔Ⅰ′′〕中、y、z、x、dおよびR⁸¹~R⁹⁹は前記式〔Ⅰ′〕における定義と同様である。)

これらの環状オレフィン、単独あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

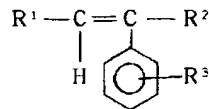
50 【0078】上記環状オレフィン系ランダム共重合体の

変性物は、これらの重合体を α 、 β -不飽和カルボン酸および/またはその誘導体を用いて変性するか、スチレン系炭化水素を用いて変性するか、オレフィン系不飽和結合および加水分解可能な基を持つ有機ケイ素化合物、あるいは不飽和エポキシ単量体を用いて変性することにより得られる。

【0079】ここで用いられる α 、 β -不飽和カルボン酸および/またはその誘導体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、エンドシスービスシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸(ナジック酸TM)、メチル-エンドシスービスシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸(メチルナジック酸TM)のような不飽和カルボン酸、あるいは不飽和ジカルボン酸の酸ハライド、アミド、イミド、酸無水物、エステルなどの誘導体を挙げることができる。そして、このような誘導体としては、具体的には、塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチルなどを挙げることができる。これらの化合物は単独であるいは組み合わせて使用することができる。これらの中でもマレイン酸、ナジック酸またはこれらの酸無水物を使用することが好ましい。ここで用いられるスチレン系炭化水素としては、例えば次式で表わされる化合物を挙げることができる。

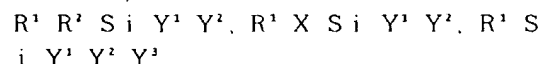
【0080】

【化34】



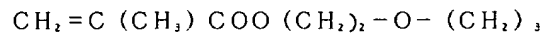
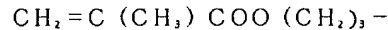
【0081】上記式において、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子または低級アルキル基である。上記の式で表わされる具体的な化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*、*m*または*p*-モノクロルスチレン、*o*、*m*または*p*-モノメチルスチレン、*o*、*m*または*p*-モノエチルスチレン、*o*、*m*または*p*-モノイソプロピルスチレンを挙げることができる。これらは単独であるいは組み合わせて使用することができる。これらのうち、特に本発明において、スチレン、*m*-メチルスチレンまたは*p*-メチルスチレンを使用することが好ましい。

【0082】ここで用いられるオレフィン性不飽和結合と加水分解可能な基とを有する有機ケイ素化合物としては、例えば、次式で表わされる化合物を挙げることができる。



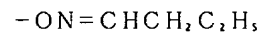
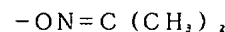
【0083】上記式において、 R^1 および R^2 は、オレフ

ィン系不飽和結合を有する基であり、この基は、通常は炭素原子、水素原子、さらに所望により酸素原子から構成されている。具体的には、このようなオレフィン系不飽和結合を有する基の例としては、ビニル基、アクリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基、シクロペンタジエニル基ならびに次式で表わされる基を挙げることができる。



$CH_2 = C(CH_3)COOCH_2 - O - CH_2CH(OH)CH_2O(CH_2)_3 -$ また、 X は、オレフィン系二重結合を有しない有機基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、テトラデシル基およびオクタデシル基などのアルキル基、あるいは、フェニル基、ベンジル基およびトリル基などのアリール基である。

【0084】さらに Y^1 、 Y^2 および Y^3 は加水分解可能な基であり、このような基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基などのアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、ホルミロキシ基、アセトキシ基、プロピオノキシ基などのアシロキシ基、以下に示すようにオキシムから水素原子が除去された残基；



【0085】以下に示すようなアルキル置換アミノ基あるいはアリール置換アミノ基；



などを挙げることができる。また Y^1 、 Y^2 および Y^3 は、それぞれ同一であっても異なってもよいが、特に Y^1 、 Y^2 および Y^3 が同一である化合物が好ましい。これらの有機ケイ素化合物の内でも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランおよびビニルトリス(メトキシエトキシ)シランなどの次式で表わされる化合物；

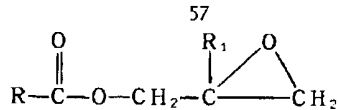


ならびにビニルメチルジエトキシシランおよびビニルフェニルジメトキシシランなどを使用することが好ましい。

【0086】環状オレフィンランダム共重合体を変性するために用いられる分子内に重合可能な不飽和結合およびエポキシ基をそれぞれ少なくとも1個有する化合物としては、例えば次式で表わされる化合物を挙げることができる。

【0087】

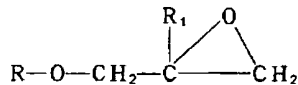
【化35】



【0088】で表わされる不飽和グリシジルエステル類（ただし、Rは重合可能なエチレン性不飽和結合を有する炭化水素基を、R¹は水素原子またはメチル基を表す）。

【0089】

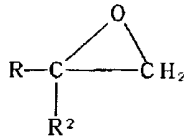
【化36】



【0090】で表わされる不飽和グリシジルーエーテル類（ただし、RおよびR¹は前記と同じ意味であり、

【0091】

【化37】



【0092】で表わされるエポキシアルケン類（ただし、Rは前記と同じ意味であり、R²は、水素原子もしくはアルキル基、アリル基またはアラルキル基を表す）。

【0093】上記のような分子内に重合可能な不飽和結合およびエポキシ基をそれぞれ1個有する化合物としては、具体的には、グリシジルアクリレート、クリシジルメタクリレート、イタコン酸のモノおよびジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸のモノ、ジおよびトリジグリシジルエステル、シトラコン酸のモノおよびジグリシジルエステル、エンド-シス-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸（ナジック酸TM）のモノおよびジグリシジルエステル、エンド-シス-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチル-2,3-ジカルボン酸（メチルナジック酸TM）のモノおよびジグリシジルエステル、アリルコハンのモノおよびジグリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸のモノおよびジグリシジルエステル、アリルグリシジルーエーテル、2-メチルアリルグリシジルーエーテル、スチレン-p-グリシジルーエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ペンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセンならびにビニルシクロヘキサンモノオキシドを挙げることができる。これらの化合物は単独であるいは組み合わせて使用することもできる。これらの中ではグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートが好ましい。

【0094】上記のような変性剤を用いて重合体（a）、（b）を変性するには、公知の方法を利用することができる。このような方法として、例えば、上述の環状オレフィン系重合体に変性剤を添加して共重合体を溶融状態にしてグラフト共重合体を製造する方法、あるいは変性剤を溶媒に溶解し、この溶液と環状オレフィンランダム共重合体とを混合して変性する方法などを挙げることができる。

【0095】環状オレフィン系ランダム共重合体は、α-オレフィン成分に由来する繰返し単位を、通常35～90モル%、好ましくは40～85モル%の範囲の量で存在することが望ましく、従って上記式[1]または[11]で表わされる環状オレフィンに由来する繰返し単位は、通常10～65モル%、好ましくは15～60モル%の範囲の量で存在することが望ましい。

【0096】環状オレフィン系ランダム共重合体、その変性物の135℃デカリン中での極限粘度[η]は0.01～2.0dl/g、好ましくは0.05～1.0dl/g、さらに好ましくは0.08～8dl/gの範囲であることが望ましい。

【0097】サーマル・メカニカル・アナライザーを用いて、荷重49g、石英針（直径0.635mm）を使用して、5℃/分間の昇温速度で石英針が0.1mm樹脂中に侵入する際の温度で示される軟化温度（TMA）は通常0℃以上、好ましくは30～230℃の範囲にある。DSCにより測定したガラス転移温度（T_g）は、-20℃以上、好ましくは10～220℃の範囲であることが望ましい。

【0098】本発明において用いられる樹脂を構成する成分(i i i)は、上記成分(i)および(i i)の重合体の少なくとも1種と他の樹脂との配合物である。配合することができる樹脂としては、具体的にはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1およびポリスチレンなどのようなポリオレフィン（これらの重合体は架橋構造を有していてもよい。）；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリクロロブレン、塩化ゴムなどのハロゲン含有ビニル重合体；

【0099】ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリルなどのα、β-不飽和酸あるいはその誘導体から誘導される重合体ならびにアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリロニトリル、スチレン・アクリル酸エステル共重合体などの共重合体；ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリアクリルフタレート、ポリアリルメラミンなどの重合体ならびにエチレン・酢酸ビニル共重合体のような前記の重合体を構成するモノマーと他のモノマーとの共重合体；

【0100】ポリエチレンオキシド、ビスグリシジルエーテルから誘導される重合体などのエポキシ基を有する重合体；ポリオキシメチレン、ポリオキシエチレン、モノマーとしてエチレンオキシドを含むポリオキシメチレンなどのポリアセタール；ポリフェニレンオキシド；ポリカーボネート；ポリスルホン；ポリウレタンおよび尿素樹脂；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11およびナイロン12などのポリアミドあるいはコポリアミド；

【0101】ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ1,4-ジメチロール・シクロヘキサントテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートなどのポリエステル；フェノール・ホルムアルデヒド樹脂・尿素・ホルムアルデヒド樹脂およびメラミン・ホルムアルデヒド樹脂などの架橋構造を有する重合体；グリセリン・フタル酸樹脂などのアルキッド樹脂；飽和もしくは不飽和カルボン酸と、多価アルコールとのコポリエステルから誘導され、かつビニル化合物により架橋されている不飽和ポリエステル樹脂およびこの樹脂中に存在する水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された樹脂；酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、セルロースエステルなどのセルロース類；ゴム、蛋白質あるいはこれらの誘導体；

【0102】前述のような α -オレフィン系共重合体、 α -オレフィン・ジエン系共重合体および芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン系軟質共重合体およびイソブチレンまたはイソプレン・共役ジエンからなる軟質重合体を挙げることができる。ここで使用される α -オレフィン系共重合体は、少なくとも2種類の α -オレフィンからなる非晶性あるいは低結晶性の共重合体である。具体的例としては、エチレンと、炭素数3~20、好ましくは3~10の α -オレフィンの共重合体を挙げることができ、この場合のエチレン成分単位と、 α -オレフィン成分単位とのモル比率は、40:60~95:5の範囲内にあることが好ましい。

【0103】なお、 α -オレフィンがプロピレンである場合には上記の比は、40:60~90:10の範囲内にあることが好ましく、また α -オレフィンが炭素数4以上のオレフィンである場合には上記の比は、50:50~95:5の範囲内にあることが好ましい。また、 α -オレフィン系共重合体として、プロピレンと、炭素数4~20の α -オレフィンとから形成される共重合体を用いることができ、この場合のプロピレン成分単位と α -オレフィン成分単位とのモル比は、50:50~95:5の範囲内にあることが好ましい。

【0104】軟質重合体に使用される α -オレフィン・ジエン系共重合体としては、具体的には、エチレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体ゴム、およびプロピレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体ゴムが用いられる。

【0105】ここで使用されるジエン成分としては、

1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンなどの鎖状非共役ジエン；シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロピリデン-2-ノルボルネンなどの環状非共役ジエン；2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロピリデン-2,2-ノルボルネンなどのジエンを挙げることができる。また、複数の α -オレフィンが使用される場合、各オレフィンのモル比は前記 α -オレフィン系共重合体の場合と同様であり、さらにこの共重合体中におけるジエン成分の含有率は、通常は1~20モル%、好ましくは2~15モル%である。

【0106】軟質重合体に使用される芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン系軟質共重合体としては、具体的には、芳香族ビニル系炭化水素と共役ジエン系とのランダム共重合体、ブロック共重合体またはこれらの水素化物が挙げられる。このような芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン系軟質共重合体の具体的な例としては、スチレン・ブタジエンブロック共重合体ゴム、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン・イソプレンブロック共重合体ゴム、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体ゴム、水素添加スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン・ブタジエンランダム共重合体ゴスを挙げることができる。これらの共重合体ゴムにおいて、芳香族ビニル系炭化水素と共役ジエンとのモル比は、通常は10:90~70:30の範囲内にある。なお、上記の共重合体ゴムの内、水素添加した共重合体ゴムとは、上記の共重合体ゴム中に残存する荷重結合の内の一部もしくは全部を水素化した共重合体ゴムである。

【0107】軟質重合体に使用されるイソブチレンまたはイソプレン・共役ジエンからなる軟質重合体としては、具体的には、ポリイソブチレンゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム・イソブレン共重合体ゴムなどを挙げることができる。

【0108】上記のような軟質重合体は、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が通常は0.01~1.0dl/g、好ましくは0.08~7dl/gの範囲内にあり、ガラス転移温度が通常は0℃以下、好ましくは-20℃以下であり、さらにX線回析法により測定した結晶化度、0~10%、好ましくは0~7%、特に好ましくは0~5%の範囲内にあることが望ましい。

【0109】このような他の樹脂は、成分(i)および/または(ii)の重合体100重量部に対して、好ましくは150重量部以下、より好ましくは100~5重

量部の量で用いられる。上記のような成分(i)および/または(ii)の重合体に他の樹脂を配合するには、通常の方法に従い、これらの重合体と他の樹脂とを混合(あるいは混練)することにより製造することができ、通常、上記のようにして製造することにより環状オレフィン系重合体を主成分とするポリマーアロイが生成する。すなわち、上記のポリマーアロイでは、環状オレフィン系重合体中に、他の樹脂が微分散しており、このポリマーアロイは、優れた特性を有している。

【0110】このようなポリマーアロイは架橋して用いることもできる。特にこのような架橋は、他の樹脂としてゴム成分、特に上記の軟質共重合体を含む場合に有効性が高い。

【0111】このような架橋されたポリマーアロイは、例えば次のようにして製造することができる。上述の環状オレフィン系重合体と、ゴム成分、殊に上記の軟質共重合体とを、環状オレフィン系重合体100重量部に対して、好ましくは5~150重量部、より好ましくは5~100重量部、特に好ましくは10~80重量部混合し、次いで混練する。このようなポリマーアロイの溶融流れ指数(MFR;ASTM D1238 条件)は、通常は0.1~100dl/gである。上記のようなポリマーアロイを架橋するためには、通常、有機過酸化物を使用する。

【0112】本発明において使用することができる有機過酸化物の例としては、メチルエチルケトパーオキシドおよびシクロヘキサノンパーオキシドなどのケトオキシド類;1,1-ビス(1-ブチルパーオキシ)シクロヘキサノおよび2,2-ビス(1-ブチルパーオキシ)オクタンなどのパーオキシケタール類;1-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジヒドロキシパーオキシドおよび1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類;ジ-1-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサノおよび2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3などのジアルキルパーオキシド類;ラウロイルパーオキシドおよびベンゾイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類;1-ブチルパーオキシアセテート、1-ブチルパーオキシベンゾエートおよび2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサノなどのパーオキシエステルを挙げることができる。

【0113】上記の有機過酸化物の配合量は、環状オレフィンランダム共重合体と他の樹脂との合計重量に100重量部に対して、通常は0.01~1重量部、好ましくは0.05~0.5重量部である。そして、さらに有機過酸化物で処理する際にラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する化合物を配合することにより、得られるポリマーアロイの耐衝撃性などの特性が向上する。

【0114】このようにして使用される官能基を分子内

に2個以上有する化合物の例としては、ジビニルベンゼン、(メタ)アクリル酸ビニルなどを挙げることができる。これらの化合物は環状オレフィンランダム共重合体と他の樹脂との合計量100重量部に対して通常は1重量部以下、好ましくは0.1~0.5重量部の範囲内の量で使用される。

【0115】本発明においては、上記のような樹脂成分に、さらに所望により添加剤を配合することもできる。本発明で使用する添加剤としては、例えば、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、有機充填剤、無機充填剤を挙げることができる。

【0116】本発明で使用する環状オレフィン系樹脂の安定性を向上させることができる物質の例としては、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、β-(3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステルおよび2,2'-オキサジミドビス[エチル-3-(3,3-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのフェノール系酸化防止剤;ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムおよび1,2-ヒドロキステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩;ならびに、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレートなどの多価のアルコール脂肪酸エステルなどを挙げることができる。これらは単独あるいは組み合わせて使用することができる。このような組み合わせの例としては、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンとステアリン酸亜鉛とグリセリンモノステアレートとの組み合わせを挙げることができる。

【0117】また、本発明で使用する添加剤としては、具体的には、シリカ、ケイ藻土、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カルシウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、硝子繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫酸モリブデン、ボロン繊維および炭化ケイ素繊維などを挙げることができる。また、有機充填剤の例としてはポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維およびポリイミド繊維を挙げることができる。これらは単独あるいは組み合わせて使用することができ、これらは通常の範囲内の量で配合することができる。また、これらの配合方法に特に制限はな

く、例えば環状オレフィン系樹脂を混練することにより、樹脂中に配合することができる。

【0118】本発明の第1の方法は、基本的に、上記の如く(1)、(2)および(3)の3つの工程からなる。工程(1)では、上記の如き成分(i)、(ii)および(iii)よりなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂からなる成形体または成形体部品の一組を準備する。

【0119】成形体または成形体部品の、例えば射出成形法、ブロー成形法、押出成形法および流涎法など公知の方法を採用して製造することができる。従って、本発明で使用される成形体および成形体部品の形状に特に制限はなく、所望の形状の容器あるいは部品材料などに対応した形状にすることができ、さらにフィルムあるいはシートなどの形状にすることもできる。

【0120】工程(2)では、工程(1)で準備された一組の成形体あるいは成形体部品の接着予定部に磁性体または導電体を接触させる。具体的には、例えば成形体または成形体部品の接着予定部に磁性体または導電体例えば金属体を接触させる方法、成形体または成形体部品の接着予定部に磁性体または導電体例えば金属の粉末を含有するシートあるいはアルミニウム等の金属をラミネートした金属ラミネートフィルムを接触させる方法等が好ましく有利に実施される。

【0121】磁性体または導電体としては、例えば鉄、ステンレススチール、アルミニウム、銅、黄銅、鉄合金、鉄酸化物等が好ましく用いられる。また、磁性体または導電体の粉末を含有するシートまたは金属ラミネートフィルムの基材としては、成形体あるいは成形体部品の素材である環状オレフィン系樹脂と親和性を有する樹脂が好ましい。具体的には、本発明の前記工程(1)で用いる成形体あるいは成形体部品の素材と同じものが有利に用いられる。本発明によれば、従来から使用されている接着剤では接着し難かった環状オレフィン系重合体同志を有効に接合することができる。

【0122】工程(3)では該磁性体または導電体に交番磁場をかけ該磁性体または導電体を電磁誘導加熱により発熱させる。それによって、該磁性体または導電体と接触している樹脂の少なくとも1部を熔融させることができ、一組の成形体または成形体部品を、熔融した該接着予定部を介して接合せしめることができる。

【0123】本発明の上記第1の方法は、接合すべき成形体あるいは成形体部品が電磁誘導加熱できるような大きさのものである場合に有利に用いられる。電磁誘導加熱の技術はそれ自体公知であり、本発明の上記工程

(3)もそれ自体公知の技術に従って行なうことができる。

【0124】本発明の第2の方法は、成形体または成形体部品の接着予定部に磁性体または導電体そのものを接合させる方法である。工程(1)では成形体または成

形体部品を準備する。これらは第1の方法の工程(1)に記載した成形法により製造することができる。工程(2)および工程(3)は、第1の方法のそれぞれの工程と同様に実施される。成形体または成形体部品の接着予定部に接合されるのは磁性体または導電体そのものである点が第1の方法と異なるだけである。

【0125】本発明の第3の方法は、磁性体または導電体を成形体あるいは成形体部品と接触させる前に予め発熱する方法である。成形体または成形体部品が大きかったりあるいは複雑な形状としているために電磁誘導加熱に付することが困難であるような場合に、第3の方法は特に有利に用いられる。

【0126】工程(1)は第1の発明の工程(1)と同じである。工程(2)では、磁性体または導電体を、成形体や成形体部品と一緒にする前に、予め交番磁場をかけ該磁性体または導電体を発熱させる。工程(3)では、この発熱した磁性体または導電体を、接合すべき一組の成形体あるいは成形体部品の接合予定部に接触させる。これによって、接合予定部の少なくとも1部の樹脂を熔融せしめ接合予定部を介して該成形体あるいは成形体部品同志を接合させることができる。

【0127】第3の方法は、例えば一組の成形体または成形体部品の接合予定部に、共通したガイド穴を設けておき、その穴に加熱した磁性体あるいは導電体を挿入して、一組の成形体あるいは成形体部品を接合する場合などに好適に利用される。

【0128】本発明によれば、下記の如き成形品が好適に製造される。エアクリナー、キャニスター、ウォッシュャーレゾボア、ヒータコア、テールレンズ、リゾネータ、サイレンサー、ダクト、エアインテイクコネクタ、燃料タンク、エアインレット、ストレーナ、サイドマーカーランプ、シリンダーヘッドカバー、インスツルメントパネル、パワーステアリングレゾボア、オイルストレーナ、ラジエターグリル、ランプ部品、外装パネル、バッテリーケース、リザーブタンク、ウォッシャー液タンク、ブレーキオイルタンクなどのタンク類やタンクの口金の如き自動車用アプリケーション；

【0129】皿洗機の水道管、スプレーアーム、ディスペンサー、コレクターバルブ、洗濯機のポンプ、バルブ、ディストリビューター、スチームアイロンのタンクの如き家電製品；その他水処理装置パーツ、エアフレッシャー、防臭ボール、血液フィルター、ライフ、ホイール、チェインソー、人工心臓、エアダクト、コピータンク、浮球、郵便物容器、ソーラ集熱板、パイプ、コーヒー容器、自転車チェーンプロテクター、雪そり、各種コンテナ、各種医薬品や飲料水の容器、注射器の針の接着、使い捨てライター、文房具、サインペン、玩具、家具、各種ハウジングの接合組立、各種部品の接合組立、スピーカーのキャビネットとグリルの接着など。

【0130】

【実施例】次に本発明を実施例を示して説明するが、本発明は、これら実施例によって限定的に解釈されるべきではない。

物性の測定方法

(1) 熔融流れ指数 (MFR 260°C)

ASTM D1238に準じ温度260°C、荷重2.16 kgで測定した。

(2) 極限粘土 $[\eta]$

デカリン溶液、135°Cで測定した。

(3) 軟化温度 (TMA)

デュボン社製Thermo Mechanical Analyzerを用いて厚さ1 mmのシートの熱変形挙動により測定した。すなわち、シート上に石英製針 (直径1 mm) をのせ、荷重49 gをかけ、5°C/分の速度で昇温していき、針が0.1 mm侵入した温度をTMAとした。

(4) ガラス転移温度 (T_g) (DSC法)

SEIKO 電子工業 (株) 製DSC-20を用いて昇温速度10°C/minで測定した。

【0131】試験片の作製

(試験片A) エチレンと、1,4,5,8-ジメタノ-1, 2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン (DMON) とのランダム共重合体 (エチレン含有率: 62モル%) であって、極限粘土 $[\eta]$ が0.47 dl/g、ガラス転移点が137°C、MFR 260°Cが35 g/分および軟化温度148°Cである環状オレフィンランダム共重合体のペレットを使用して、下記の条件で射出成形を行って120×130×2 mmの角板を作製した。

【0132】成形条件

射出成形機	東芝機械 (株) 製 IS-50EP	30
シリンダ温度	250°C	
金型温度	80°C	
射出圧力	一次/二次=1000/800 kg/cm ²	
射出速度	中速	

この角板を試験片Aとする。

【0133】(試験片B) 環状オレフィンランダム共重合体ペレット3.4 kgを用意した。この共重合体は、エチレンと1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン (DMOM) とのランダム共重合体であり、この共重合体におけるエチレン含有率は66モル%である。そして、この共重合体の極限粘土 $[\eta]$ は0.6 dl/g、ガラス転移温度は122°C、MFR 260°Cは1.5 g/分、軟化温度は138°Cである。別に、低結晶性 α -オレフィン系共重合体としてエチレン含有率が80モル%のエチレン・ブロピレンランダム共重合体ペレット0.6 kgを用意した。この共重合体の極限粘土 $[\eta]$ は2.2 dl/g、ガラス転移温度は-54°C、MFR 230°Cは0.7 g/分、結晶化度0%である。

【0134】上記の二種類のペレットを充分混合した後、二軸押出機 (池貝鉄工 (株) 製PCM-45) により、シリンダ温度220°Cで熔融ブレンドし、ペレタイザーを用いてペレット化した。得られたペレットを用いて上記試験片Aを製造した際と同一の条件で射出成形を行い、120×130×2 mmの角板を作製した。この角板を試験片Bとする。

【0135】(試験片C) 試験片Bの製造の際に用いた環状オレフィンランダム共重合体と低結晶性 α -オレフィン系共重合体とからなるペレット1 kgに対して、パーヘキシシン25 BTM (日本油脂 (株) 製) 1 gおよびジビニルベンゼン3 gの割合で添加し、充分に混合した。この混合物を二軸押出機を用いてシリンダ温度230°Cで熔融下、反応を行いペレタイザーを用いてペレット化した。得られたペレットを用いて試験片Aを製造した際と同一の条件で射出成形を行い、120×130×2 mmの角板を作製した。この角板を試験片Cとする。

【0136】(試験片D) 試験片Cの製造の際に用いた環状オレフィンランダム共重合体3.0 kgと、ナイロン6 (東レ (株) 製 CM1017) 1.5 kgと、下記の方法で調製した無水マレイン酸で変性した環状オレフィンランダム共重合体の変性物0.5 kgとを充分に混合した。この混合物を二軸押出機を用いてシリンダ温度250°Cで熔融ブレンドし、ペレタイザーを用いてペレット化した。得られたペレットを用いて試験片Aを製造した際と同一の条件で射出成形を行い、120×130×2 mmの角板を作製した。この角板を試験片Dとする。

【0137】共重合体変性物の調製

試験片Aを製造する際に調製したエチレン・DMONランダム共重合体のペレット5 kgに無水マレイン酸50 g (アセトン25 gに溶解)、パーヘキシシン25 BTM (日本油脂 (株) 製) 3 gを加え、充分に混合した後、二軸押出機を用いてシリンダ温度を250°Cに設定して熔融下に反応を行い、得られた反応生成物をペレタイザーを用いてペレット化した。得られた樹脂の無水マレイン酸含有率は0.8重量%であった。

【0138】(試験片E) 試験片Cの製造の際に用いた環状オレフィンランダム共重合体と低結晶性 α -オレフィン系共重合体の組成物800 gに対してステンレス (SUS 304) 製フィラー200 gを配合し、二軸押出機を用いてシリンダ温度260°Cで熔融ブレンドし厚さ0.5 mmのシートを成形した。

【0139】実施例1

幅25 mmの短冊状に切削した試験片Aを2枚用意した。2枚の試験片Aの重ね合せた先端部の間に、幅25 mm、長さ12.5 mmの短冊状に切削した試験片Eを接着面積が12.5×25 mmになるように挿入した。次いで電磁誘導加熱装置を用いて発振周波数50 KHz、圧力1 kg/cm²印加時間30秒で加熱し試験片

を接合した。引張り試験機を用いて引張り剪断接着強度を測定した。なお、この試験における引張りスピードは50mm/分である。結果を表1に示す。

【0140】実施例2～4

実施例1において、試験片Aの代わりに表1に記載するように試験片B、C、Dを使用した以外は同様の接着を行い、次いでその引張り剪断強度を測定した。結果を表1に示す。

【0141】実施例5

試験片Aに代え極限粘土 $[\eta]$ 0.66dl/g、ガラス転移点70℃、MFR260℃50g/dl、軟化温度60℃の環状オレフィンランダム共重合体を用いる以外は実施例1と同様の操作を行った。結果を表1に示す。

【0142】実施例6

試験片Aに代え極限粘土 $[\eta]$ 0.5dl/g、ガラス転移点140℃、MFR260℃15g/dl、軟化温度150℃の環状オレフィンランダム共重合体を用いる以外は実施例1と同様の操作を行った。結果を表1に示す。

【0143】実施例7

実施例1で調製した引張り試験前の試験片と同様の試験片を120℃で500時間放置した後引張り試験を行った。結果を表1に示す。

【0144】比較例1

実施例1で用いた試験片A、Eに代え、試験片A、Eの環状オレフィン系共重合体の代わりに230℃のMFR3.0g/10min、密度0.91のポリプロピレンを用いて作成した試験片を使用する以外は同様の操作を行った。結果を表1に示す。

【0145】比較例2

比較例1で調製した引張り試験前の試験片と同様の試験片を120℃で500時間放置したところ接合部が劣化し破断した。結果を表1に示す。

【0146】

【表1】

表1

	試験片 種類	引張り剪断接着強度 (kg/cm ²)
実施例1	A	45 (基材が破壊)
" 2	B	47 (基材が破壊)
" 3	C	55 (基材が破壊)
" 4	D	40 (基材が破壊)
" 5		35 (基材が破壊)
" 6		52 (基材が破壊)
" 7	A	46 (基材が破壊)
比較例1	PP	50 (基材が破壊)
" 2	PP	接合部劣化

【0147】

【発明の効果】本発明の方法によれば、特定の環状オレフィン系重合体からなる成形体または成形体部品の接合予定部に磁性体または導電体を接触させ、これを誘電加熱することにより該接合予定部を溶融して接合を行なうので、従来接着性が必ずしも良好でないとされていた環状オレフィン系重合体を容易に接合することができる。しかも、接合部分には環状オレフィン系重合体以外の他の樹脂を介在させなくてもよい。そのため、樹脂組成が変化することによる特性の変化もない。このため接合面においても環状オレフィン系重合体の優れた特性が損なわれることがない。

【0148】殊に本発明の接着方法を環状オレフィン系重合体同志または環状オレフィン系重合体と金属とを接合する際に採用することにより、上記重合体からなる成形体と被接合体との間に他の樹脂成分などが存在しないため、樹脂組成が著しく変化することがなく、さらに同一の重合体を使用することにより、接合界面を実質的に構成することなく接合を行なうことができる。従って成形体と被接合体とが実質的に一体化するので、非常に高い接着強度が得られる。また、環状オレフィン系重合体は発熱体として使用される磁性体や導電体と接触しても劣化が促進されることがないため特性が長期間安定して得られる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)